

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(11) Publication number: (

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 04089740

(51) Int'l. Cl.: C08L 75/04 B32B 15
C09D 5/00

(22) Application date: 13.03.92

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 05.10.93(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: KANSAI PAINT CO

(72) Inventor: YOSHII KAZUO
TAKACHI YUTAKA

(74) Representative:

(54) FILM-FORMING
COMPOSITION FOR
LUBRICATED STEEL SHEET
EXCELLENT IN PRESS
MOLDABILITY AND
LUBRICATED STEEL SHEET
PREPARED THEREFROM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title
compsn. which can form a
lubricating film excellent in
processibility, corrosion
resistance, and adaptability to
top coating.

CONSTITUTION: The title
compsn. which can form a
lubricating film comprises 100
pts.wt. water-dispersible
polyurethane resin, 5-50 pts.wt.
silica particles, and 0.5-30
pts.wt. lubricant consisting of a
polyolefin wax and/or a fine
fluororesin powder.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-255587

(43) 公開日 平成5年(1993)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 75/04	N F X	8620-4 J		
B 32 B 15/08		G		
C 08 K 3/36				
C 09 D 5/00	P P K	6904-4 J		
// (C 08 L 75/04				

審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願平4-89740

(22) 出願日 平成4年(1992)3月13日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 吉井 和雄

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 高地 裕

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 プレス加工性に優れた潤滑鋼板用皮膜組成物及びこれを使用した潤滑鋼板

(57) 【要約】

【目的】 加工性、耐食性、上塗適性にすぐれた潤滑性
皮膜を形成できる潤滑鋼板用皮膜組成物を提供する。

【構成】 水分散型ポリウレタン樹脂(A)100重量
部に対してシリカ粒子(B)5~50重量部、及びポリ
オレフィン系ワックス及び/又はフッ素系樹脂微粉末か
らなる潤滑機能付与剤(C)0.5~30重量部含有す
ることを特徴とする潤滑性皮膜を形成できる組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水分散型ポリウレタン樹脂(A)100重量部に対して、シリカ粒子(B)をSiO₂として5～50重量部、及び潤滑機能付与剤(C)を固形分量で0.5～30重量部含有することを特徴とする潤滑性皮膜を形成できる組成物。

【請求項2】 水分散型ポリウレタン樹脂(A)が、100°Cでの弾性率E₁の値が1.0×10⁹ dyne/cm²以上の粘弾性特性を示すものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 潤滑機能付与剤(C)が、90°C以上の融点を有するポリオレフィン系ワックス及び/又はフッ素系樹脂微粉末からなる請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 金属板上に請求項1ないし3記載の組成物を乾燥皮膜重量で0.5～5.0g/m²塗布し、皮膜形成してなる潤滑性の優れた金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は加工性、耐食性、上塗塗装適性に優れた潤滑性皮膜を形成できる組成物およびこの組成物を塗布した、特に家電、建材、自動車製品等の分野に利用される潤滑性金属板に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】金属板にプレス成型などの加工を施す際に、金属板のすべり不足による金属板の傷つきを防止するなどの目的で、金属板に液体潤滑剤を塗布することが行なわれている。

【0003】潤滑性金属板に関する従来技術としては、(1)油性潤滑剤と防錆油による層との両層を形成することを特徴とする高度の耐食性を付与する潤滑処理方法(特公昭57-31471号公報参照)、(2)亜鉛系メッキ鋼板上にクロメート皮膜処理をして、その上に、水分散性潤滑剤を含有するアクリル樹脂系の水性有機複合シリケートを塗布し、皮膜を形成せしめてなる防錆潤滑鋼板(特開昭61-60886号公報参照)、(3)亜鉛系メッキ鋼板上にクロメート皮膜処理をした後この上に、ウレタン化工ポキシエステル樹脂、シリカ粉末、親水性ポリアミド樹脂および潤滑剤としてポリエチレンワックスを含有する溶剤型塗料組成物を0.3～5μm塗布したカチオン電着塗装性に優れた有機複合鋼板(特開昭63-35798号公報参照)、(4)金属板上にクロメート皮膜処理をした後ガラス転移点(T_g点)が70°C以上で水酸基およびカルボキシル基を有する樹脂と潤滑剤とからなる皮膜を形成させて得られる潤滑鋼板(特開平2-43040号公報参照)等が開示されている。

【0004】しかしながら上記(1)～(3)によって得られる潤滑鋼板は、いずれも常温でのエリクセン深絞り加工のような低速加工に対しては効果的であるが、例えば500mm/sec程度の高速プレス加工または8

10

20

30

40

50

0～100°Cでの加温加工に対しては、皮膜層が剥離しやすくなり、剥離粉が被加工材または加工工具へ付着し、それによって被加工材が削られ、被加工材の表面外観を損うという問題があった。また(3)においてはシリカ粉末の分散を十分に行なう必要があり、さらに(4)については、樹脂のガラス状領域からゴム状領域の中間点が70°C以上であることから、加工温度が70°C以上に加温された場合には皮膜層が剥離しやすくなり、剥離粉が被加工材または加工工具へ付着し、それによって被加工材が削られ、被加工材の表面外観を損うという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述した従来の技術の欠点を解消し、高速プレス加工時においても液体潤滑材の塗布なしで連続成型性、耐食性、ハンドリング時に指紋等の汚れが着きにくく、さらに一般的な熱硬化型アルキド系塗料、熱硬化型アクリル系塗料を上塗塗装した時に付着性に優れた潤滑性皮膜を形成できる組成物を得るべく鋭意研究の結果、100°Cでの弾性率E₁の値が1.0×10⁹ dyne/cm²以上の粘弾性特性を示す水分散型ポリウレタン樹脂とシリカを併用し、さらにポリオレフィン系ワックスまたはフッ素系樹脂微粉末からなる潤滑機能付与剤を特定量配合した組成物が上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は(A)100°Cでの弾性率E₁の値が1.0×10⁹以上的粘弾性特性を示す水分散型ポリウレタン樹脂成分100重量部に対して、(B)シリカ粒子をSiO₂として5～50重量部、及び(C)融点90°C以上のポリオレフィン系ワックス及び/又はフッ素系樹脂微粉末からなる潤滑機能付与剤を固形分量で0.5～30重量部含有することを特徴とする潤滑性皮膜を形成できる組成物を提供するものである。

【0007】また、本発明は金属板上に上記の潤滑性皮膜を形成できる組成物を乾燥後の皮膜重量で0.5～5.0g/m²塗布し、皮膜形成してなる潤滑性の優れた金属板を提供するものである。

【0008】本発明における(A)成分である水分散型ポリウレタン樹脂は、100°Cでの弾性率E₁値が1.0×10⁹ dyne/cm²以上の粘弾性特性を示すことが必要である。ここで、樹脂の弾性率E₁とは、強制振動非共振による縦型タイプの動的粘弾性測定装置DVE-V4型FTレオスペクトラー(レオロジー社製)を用いて、周波数110Hz、温度上昇速度4.0°C/min.、静荷重一定10gの条件で測定した値である。

【0009】樹脂(A)の弾性率E₁値が1.0×10⁹未満では、高速プレス加工時に被加工材表面の温度上昇により皮膜が軟化し、皮膜強度が低下するため、皮膜自体が剥離しやすくなると同時に、潤滑機能付与剤を均一に固定できなくなる。このため連続成型性を著しく低

下させるため好ましくない。

【0010】本発明の組成物に用いられる分散型ポリウレタン樹脂(A)とは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールと芳香族または脂肪、脂環族ジイソシアネートからなるポリウレタンをジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素をもつ低分子量化合物により鎖伸長したポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させたものであり、公知のものを広く使用できる。例えば特公昭42-24192号公報、特公昭42-24194号公報、特公昭42-5118号公報、特公昭49-986号公報、特公昭49-33104号公報、特公昭50-15027号公報、特公昭53-29175号公報で明らかなように下記の方法が利用できる。

【0011】(1) ポリウレタンポリマーの側鎖または末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し自己乳化により水中に分散または溶解する方法。

(2) 反応の完結したポリマーまたは末端イソシアネートをオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリマーを乳化剤と機械的せん断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンプレポリマーを水／乳化剤／鎖伸長剤と混合し機械的せん断力を用いて分散化と高分子量化を同時に行なう方法。

(3) ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し水に可溶なポリウレタンとし水中に分散または溶解する方法。

【0012】本発明の組成物に使用される分散型ポリウレタン樹脂(A)は、前述の分散または溶解方法について単一方法に限定されるものではなく各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0013】本発明の組成物に用いられる分散型ポリウレタン樹脂(A)の合成に使用するジイソシアネートとしては、すべての芳香族および脂肪族のジイソシアネートが適性であり、例えば次のものが挙げられる。ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート。

ート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち好ましくは、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等である。

【0014】本発明の組成物に用いられる分散型ポリウレタン樹脂(A)の合成に使用するポリオールとして好ましいものは、分子量が500~8000のポリエーテル、ポリアセタール、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルアミドのようなポリヒドロキシ化合物である。

【0015】ポリエーテルとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブチレンオキシドの重合生成物、ならびにそれらの共重合生成物またはグラフト重合生成物、ならびにそれらの共重合生成物、ならびに多価アルコールまたはその混合物の結合によって得られるポリエーテル、ならびに多価のアルコール、アミンポリアミン、およびアミノアルコールのアルコキシ化によって得られるポリエーテルが挙げられる。ポリアセタールとしては、例えばヘキサンジオールおよびホルムアルデヒドから合成されるものが挙げられる。

【0016】ポリエステル、ポリエステルアミド、およびポリアミドとして多塩基性の飽和および不飽和のカルボン酸および多価の飽和および不飽和のアルコール、アミノアルコール、ジアミンポリアミンおよびそれらの混合物から得られる主として線状の縮合物が適用される。

【0017】本発明の組成物に用いられる分散型ポリウレタン樹脂(A)の合成に使用する、少なくとも2個の活性水素を有する鎖伸長剤には次のものが挙げられる。

【0018】(1) 飽和、不飽和のグリコール、例えばエチレングリコール、またはエチレングリコールの縮合物、ブタンジオール、プロパンジオール1, 3、プロパンジオール1, 2、ネオペンチルグリコールならびにモノ、ビスアルコキシ化された脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式の第1級アミン、例えばN-メチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-オレイルジエタノールアミン、N-シクロヘキシルジイソブロパノールアミン。

(2) 脂肪族、脂環式および芳香族ジアミン、例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキシルジアミン、フェニレンジアミンの異性体。

(3) アミノアルコール、例えばエタノールアミン、ブロパノールアミン、ブタノールアミン。

(4) 脂肪族、脂環式、芳香族のジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸アジピン酸、ピメリシン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタノール酸、イソフタル酸、マレイン酸。

【0019】本発明で使用される水分散型ポリウレタン樹脂として、芳香族系テレフタル酸系のポリエステルとトリレンジイソシアネートのような芳香族系イソシアネートから成るポリウレタン樹脂の場合、常温および高温領域(100°C)での弹性率は高いが伸びが悪く深絞り加工性が劣る。一方芳香族系のテレフタル酸またはイソフタル酸系のポリエステルとヘキサメチレンジイソシアネートのような線状脂肪族系イソシアネートから成るポリウレタン樹脂の場合およびエチレングリコールとアジビン酸から合成される脂肪族ポリエステルとトリレンジイソシアネートのような芳香族系イソシアネートから成るポリウレタン樹脂の場合、皮膜の伸びは優れているが、高温領域で皮膜の弹性率E₁の値が急速に低下し、粘着性を示し、潤滑鋼板用樹脂としては好ましくはない。このような観点から潤滑鋼板用樹脂組成物としては、常温および高温領域で粘着性を示さず、かつ、良好な耐水性、上塗付着性を示すように樹脂組成をバランス良く配合する必要がある。

【0020】本発明組成物における(B)成分であるシリカ(SiO₂)は潤滑鋼板の耐食性を向上させるために配合するが、コロイダルシリカ、例えば、スノーテックスCやスノーテックスN(いずれも日産化学社製)等やシリカ粉末、たとえば、疎水性シリカAEROSIL R-811、親水性シリカAEROSIL 200V(いずれも日本エクロジル社製)等を用いるといい。シリカ粉末の粒径は、シリカ粉末を均一に分散させるためには、5~100μm、好ましくは10~50μmであることが好ましい。

【0021】本発明組成物における(C)成分である潤滑機能付与剤はポリオレフィン系ワックス及び/又はフッ素系樹脂微粉末から成るものである。ポリオレフィン系ワックスとしては、平均粒子径が好ましくは2~5μm、最大粒子径が好ましくは5~15μm、比重(25°C)が0.94~0.98、融点が90°C以上、好ましくは100~150°Cの、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系炭化水素の重合体から成るものが上げられ、これらのうちの1種を単独で、または2種以上を併用して使用することができる。

【0022】(C)成分の潤滑機能付与剤はポリオレフィン系ワックスのみから成っていてもよいが、ポリオレフィン系ワックスにフッ素系樹脂粉末を併用、さらにはフッ素系樹脂粉末のみを使用しても良く、これにより潤滑性はさらに向上する。フッ素系樹脂微粉末としては、ポリ四フッ化エチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフルオロエチレン樹脂等の微粉末が上げられ、なかでも最大粒子径が15μm以下のポリ四フッ化エチレン樹脂粉末が好ましい。

【0023】潤滑性皮膜を有する金属板にプレス加工などの加工を行なうに際し、発熱を伴う連続高速加工においては摩擦熱によって表面温度が上昇するため低融点の

潤滑機能付与剤では液状となり、潤滑性皮膜に固定されず金型に付着、堆積して被加工物表面を傷つけるため好ましくない。発熱を伴う高速加工においては融点90°C以上、好ましくは110°C以上のポリオレフィン系ワックスの使用が好ましく、かなりの高温においてもワックスが潤滑性皮膜に均一に固定され、被加工物の表面を傷つけることなく効率的に潤滑機能を発揮することができる。さらに、潤滑機能付与剤として、前記ポリオレフィン系ワックスとフッ素系樹脂微粉末とを併用したもの、フッ素系樹脂微粉末単独のものはより優れた性能を示す。この理由は、フッ素系樹脂粉末の表面エネルギーが極めて低く、低い摩擦係数を与えるためと考えられる。

【0024】本発明組成物における(B)および(C)成分の配合割合は、(A)成分100重量部に対して下記のとおりである。

(B)成分: 5~50重量部、好ましくは15~25重量部

(C)成分: 0.5~30重量部、好ましくは3~20重量部。

(B)成分であるシリカは、密着性および耐食性の向上に寄与するものであるが、シリカの配合量が5重量部未満では、十分な密着性が得られないとともに、得られる潤滑性皮膜による腐食電流の分散効果が小さく耐食性の向上効果が小さい。また50重量部を越えると、皮膚の光沢値が低下するとともに表面の平滑性が失われ、また皮膜の伸び率が急激に低下し、加工によって皮膜が剥離しやすくなり、プレス加工性を低下させ、型かじりを生じやすくなるため好ましくない。

【0025】(C)成分である潤滑機能付与剤は、被加工材に潤滑性を付与、プレス加工など加工を問題なく行なうためのものであるが、潤滑機能付与剤量が0.5重量部未満では、潤滑性の向上効果が小さい。一方潤滑機能付与剤の量が20重量部を越えると皮膜の光沢値の低下とともに表面の平滑性が失われ、皮膜の伸び率、付着力が急激に低下し、皮膜が剥離しやすくなり、潤滑機能付与効果を十分生かすことができず、プレス加工性を低下させ、型かじりを生じやすくなる。

【0026】本発明組成物は、(A)、(B)、(C)成分以外に反応促進剤、増粘、消泡剤、有機溶剤を適宜含有しても良い。

【0027】本発明組成物は、金属板に塗布し、潤滑性皮膜を形成することによって、十分に機能を発揮するものである。上記金属板としては、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、鉄-亜鉛メッキ鋼板、ニッケル-亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム合金、亜鉛-アルミニウム合金メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、ブリキ板および鋼板などが挙げられ、これらの金属板は、クロメート処理、リン酸亜鉛処理、リン酸鉄処理、リン酸-クロム処理などの公知の化成処理を施したものであってよい。

耐食性の点から化成処理を施したものが好ましい。

【0028】上記クロメート処理におけるクロメート皮膜量は、クロム元素量として $10 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ と成る量、またリン酸鉄処理またはリン酸亜鉛処理における処理皮膜量は $0.3 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ であることが、耐食性、加工性の点から好ましい。

【0029】本発明組成物は上記金属板に乾燥皮膜重量で $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1.5 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ となるよう塗布し乾燥させて皮膜を形成させることが望ましい。付着量が 0.3 g/m^2 未満では、耐食性の向上効果が小さく、さらに十分な潤滑機能が得られない。また 5 g/m^2 を越えると、耐食性は向上するが、プレス加工性が低下し、また、コストが高くなつき経済的でない。

【0030】また、本皮膜を塗布した鋼板に溶接適性を付与するためには皮膜重量を 2.2 g/m^2 以下、さらに好ましくは 1.8 g/m^2 以下にすることが望ましい。皮膜重量が 2.2 g/m^2 を越えるとスポット溶接の際にチリを発生しやすくなり、また溶接強度も不十分となるため連続打点適性が急激に低下する。

【0031】本発明組成物を金属板上に塗布し、皮膜形成するにあたり、本組成物を水で粘度を $5 \sim 20 \text{ センチボイズ}$ の範囲で塗布量などに応じ適宜調整後、ロールコーラー塗装、スプレー塗装、デッピング塗装、ハケ塗り塗装等の一般に公知の方法により所定の皮膜重量と成るように塗装した後、通常、雰囲気温度が $100 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ で $10 \sim 120 \text{ 秒間}$ 乾燥させる。この時の素材の最高板温 (PMT) は $80 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。このようにして潤滑機能を有する皮膜組成物を塗装、乾燥することにより、プレス加工に優れた潤滑鋼板が製造される。

【0032】

【発明の効果】本発明組成物から得られる潤滑性皮膜は、樹脂成分として高温領域 ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) でも粘着性がないウレタン系樹脂を使用しているため、金属板への密着性が良好であり、さらにプレス加工などの連続高速加工において皮膜の温度上昇があっても、皮膜強度の低下が起りにくい。またシリカを含有しているため、密着性を向上できるとともに、腐食電流を分散させ、耐食性を大きく向上させることができる。

【0033】また融点が $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上のワックスを含有する潤滑機能付与剤が皮膜に均一に存在し、潤滑機能が良好であるため液体潤滑剤などを塗布せずに、そのままプレス可能であるため、加工時における液体潤滑剤の塗布および脱脂工程を省くことができ、作業環境の改善だけでなく、コストダウンが図られ、また連続高速加工においても潤滑機能付与剤が液状となって金型に付着、堆積して被加工物を傷つけることなく有効に潤滑機能を発揮することができる。また同時にハンドリング時に指紋等の汚れが着きにくい。さらにまた一般的な熱硬化型アクリル系塗料、熱硬化型アミノアルキッド系塗料を塗装し

た時にも付着性に優れた潤滑性皮膜を提供することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明の組成物をさらに具体的に説明する。なお以下の記載において、〔部〕および〔%〕はことわらないかぎりそれぞれ〔重量部〕および〔重量%〕を意味する。

【0035】水分散型ポリウレタン樹脂の製造 製造例1

フタル酸-エチレングリコール-ポリエステル 250 g を 30 分間 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ で脱水した後、トルイレンジイソシアネート 389 g と反応させる。 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した後、強く外部冷却しながらアセトン 400 g 中にネオペンチルグリコール 125 g およびN-メチルジエタノールアミン 75 g を含む溶液を注ぎ込み 1 時間 後この溶液に更に 665 g のアセトンを加える。得られた高粘度の 50% ポリウレタン溶液の 200 g に冰酢酸 5 g を加え、続いて水 50 g 中に磷酸 1.3 g を含む溶液を加える。次いでさらに 200 g の水および 50 g のエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えた後アセトンを真空下で除く。かくして高粘度の水分散型ウレタン樹脂溶液(I)が得られた。(特公昭42-5118号公報 実施例20参照)

【0036】製造例2

アジピン酸-エチレングリコール-ポリエステル(分子量 620) 1 kg を $60 \text{ }^\circ\text{C}$ で脱水した後、トルイレンジイソシアネート(異性体混合物 $65:35$) 512 g と反応させる。温度は急速に上昇する。反応混合を 30 分間 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ に保つ。この溶融物に $30 \text{ }^\circ\text{C}$ でアセトン 2 L 中にジエチレングリコール 620 g およびN-メチルジエタノールアミン 120 g を含む溶液を流し込む。その際冷却することによって強い発熱反応を軽減させる。次いで 4 時間 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ で攪拌し、高粘度の溶液をアセトン 2.8 L で希釈し、なお 2 時間 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ で放置する。かくして高粘度の 4.6% ポリウレタン溶液が得られる。この溶液の 400 g を硫酸ジメチル 1.1 g とともに 30 分間 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、続いて乳酸 6 g を加える。次いで水 300 g を加えた後アセトンを真空下で取除く。かくして 3.8% の水分散型のポリウレタン樹脂溶液(II)が得られた。(特公昭42-5118号公報 実施例23参照)

【0037】製造例3

ポリテトラメチレンエーテルグリコール(OHV: 56) 200 部 トルエン 90 部 およびトルイレンジイソシアネート 34.8 部 を加え $80 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間 攪拌を行う。次いで室温まで冷却し、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレプライマーを得る。このもののイソシアネート基を測定すると 2.5% であった。別の容器にアセトン 120 部 、ジエチレントリアミン 2.52 部

に保ちながら攪拌しつつ前記プレポリマー溶液68部(0.020モル)を徐々に2時間要して滴下する。つぎにエピクロロヒドリン2.20部(0.024モル)を加え、50℃で30分間攪拌する。次いで室温に冷却後後に2%酢酸水350部を攪拌しながら加えpH5~6に調整する。pH調整後、温度を50~60℃に*

*上げ、減圧にて溶剤を除去した後水を加え、固形分30%の安定な分散樹脂溶液(III)が得られた。(特公昭50-15027号公報 実施例3参照)

【0038】組成物液の製造

実施例1

固形分

製造例1で得られた25%ポリウレタン液(I)	256部	(64部)
製造例2で得られた38%ポリウレタン液(II)	42部	(16部)
コロイダルシリカ 注1)	100部	(20部)
ワックス(a) 注2)	10部	(10部)

各成分の固形分組成、すなわち、塗装乾燥後の皮膜組成が表1に示す値になるように配合した上記混合物を水で10cps(B型粘度計、20℃)に粘度調整し、組成物液を作成した。

【0039】実施例2~29、比較例1~10 ※

表 1

※実施例1と同様に、各成分の固形分組成、すなわち、塗装乾燥後の皮膜組成が表1~4に示す値になるようにして、組成物液を作成した。

【0040】

【表1】

実施例・応用例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
金属板			EG									
表面処理			クロメート									
皮膜組成	ポリウレタン樹脂	樹脂(I)	64	56	40	64	56	40	64	56	40	72
		樹脂(II)	16	24	40	16	24	40	16	24	40	18
		樹脂(III)										
潤滑機能付与剤	コロイダルシリカ 注1)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	10
	ワックス(a) 注2)		10	10	10							10
	ワックス(b) 注3)					10	10	10				
	PTFE 注4)								10	10	10	
皮膜性能	皮膜重量(g/m ²)			1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	弾性率E ₁ (dyne/cm ²)	20℃(×10 ⁻¹⁰)	5.3	3.4	3.2	5.3	3.4	3.2	5.3	3.4	3.2	3.3
		100℃(×10 ⁻⁹)	11	3.9	1.1	11	3.9	1.1	11	3.9	1.1	4.1
	深絞加工試験	20℃皮膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		100℃皮膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
上塗塗装	耐食性 加工前(平板)			504	528	528	528	504	528	528	528	504
	(hr) 深絞り加工後			312	336	312	312	312	312	312	336	312
	マジック #1000			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	アミック #1000			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

11

12

表 2

実施例・応用例			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
金属板			EG	CRS	CRS	CRS						
表面処理			クロメート	クロメート	クロメート	クロメート						
皮膜組成	ポリウレタン樹脂(I)		72	72	56	56	56	56	56	64	56	40
	樹脂(II)		18	18	14	14	14	24	24	16	24	40
	樹脂(III)											
	コロイダルシリカ 注1)		10	10	30	30	30	20	20	20	20	20
皮膜性能	潤滑機能付与剤	ワックス(a) 注2) ワックス(b) 注3) PTFE 注4)			10		10		10		10	10
				10			10		10			
	皮膜重量(g/m ²)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.4	1.4	1.8	1.8	1.8
	弾性率E ₁	20°C (×10 ⁻⁹) 100°C (×10 ⁻⁹)	3.3 4.1	3.3 4.1	4.5 8.6	4.5 8.6	4.5 8.6	3.4 3.9	3.4 3.9	5.3 11	3.4 3.9	3.2 1.1
	深絞加工	20°C皮膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験	100°C皮膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	耐食性 加工前(平板)	456 (hr)	456 284	504 288	528 312	528 336	432 336	432 264	24 12	24 12	24 12	24 12
	上塗塗装 マジクロン #1000 アミラック #1000	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎

【0042】

【表3】

表 3

実施例・応用例			21	22	23	24	25	26	27	28	29	
金属板 表面処理			CRS リン 酸鉄	CRS リン 酸鉄	CRS リン 酸鉄	Ni-Zn リン 酸鉄	Ni-Zn リン 酸鉄	Ni-Zn リン 酸鉄	HDG クロメート	HDG クロメート	HDG クロメート	
皮膜組成	ポリウレタン 樹脂	樹脂(I) 樹脂(II) 樹脂(III)	64 16	56 24	40 40	64 16	56 24	40 40	72 18	72 18	72 18	
	コロイダルシリカ 注1)		20	20	20	20	20	20	10	10	10	
	潤滑機能付与剤	ワックス(a) 注2) ワックス(b) 注3) PTFE 注4)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
皮膜重量(g/m ²)			1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
皮膜性能	弾性率E ₁ (dyne/cm ²)	20°C (×10 ⁻¹⁰) 100°C (×10 ⁻⁹)	5.3 11	3.4 3.9	3.2 1.1	5.3 11	3.4 3.9	3.2 1.1	5.3 11	3.4 3.9	3.2 1.1	
	深絞加工試験	20°C皮膜状態 100°C皮膜状態	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	
	耐食性 加工前(平板) (hr) 深絞り加工後	24 12	24 12	24 12	984 840	984 840	960 816	1056 960	1080 960	1056 960		
上塗塗装 マテラル #1000 アミラック #1000			◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	

【0043】

【表4】

表 4

比較例・応用例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
金属板			EG									
表面処理			クロメート									
皮膜組成	ポリウレタン樹脂(I)	樹脂(II)	20			20			80	80	38.4	38.4
	樹脂(III)		60	80		60	80		20	20	9.6	9.6
	コロイダルシリカ 注1)		20	20	20	20	20	20	0	0	52	52
皮膜性能	ワックス(a) 注2)	ワックス(b) 注3)	10	10	10				10		10	
	PTFE 注4)					10	10	10		10		10
	皮膜重量(g/m ²)		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
皮膜性質	弾性率E ₁ 20°C (×10 ⁻¹⁰)	100°C (×10 ⁻⁹)	3.1	1.4	0.22	3.1	1.4	0.22	2.2	2.2	5.8	5.8
	深絞加工	20°C皮膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
	試験	100°C皮膜状態	△	△	×	△	△	×	◎	◎	×	×
上塗塗装	耐食性 加工前(平板)		504	456	432	456	456	432	240	240	432	432
	(hr) 深絞り加工後		312	288	264	312	288	264	144	144	72	72
	マテラル #1000		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	アミラック #1000		◎	◎	△	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎

【0044】注1)、コロイダルシリカ：スノーテックSC(SiO₂ 20%)、日産化学(株)商品名、粒径1.0~2.0 μm。

注2)、ワックス(a)：重量平均分子量約9000、融点90°C、粒径2~5 μmのポリエチレン粉末。

注3)、ワックス(b)：重量平均分子量約5000、融点127°C、粒径2~5 μmのポリエチレン粉末。

注4)、PTFE：粒径2~5 μmのポリ四フッ化エチレン樹脂粉末。

【0045】塗膜性能試験

上記実施例、及び比較例で得た組成物液を用いて、金属板への塗装試験を行なった。被塗物となる金属板としては、下記の金属板に下記の化成処理を施したものおよび40 無処理のものを使用した。

(1) 金属板の種類

・電気亜鉛メッキ鋼板(EG)

板厚 0.6 mm

亜鉛メッキ付着量 20 g/m²

・冷延鋼板(CRS) JIS G-3141 (SPCC-SD)

板厚 0.6 mm

・電気亜鉛-ニッケルメッキ鋼板(Ni-Zn)

板厚 0.6 mm

亜鉛-ニッケルメッキ付着量 20 g/m²

ニッケル含有量 12%

17

・溶融亜鉛メッキ鋼板 (HDG)

板厚

亜鉛メッキ付着量

【0046】(1) 化成処理

・クロメート処理

$\text{Cr} + 6 : \text{Cr} + 3$ との比率が $0.65 : 0.35$ のクロム水和物からなる塗布型クロメート処理液(関西ペイント社製コスマー#150)を電気亜鉛メッキ鋼板および冷延鋼板にゴムロールにて塗布した後、熱風乾燥炉で乾燥させた。クロメート皮膜の付着量は、クロム元素量で 50 g/m^2 とした。

・リン酸鉄処理

前記の冷延鋼板を日本パーカライジング(株)製のリン酸鉄処理剤であるバルホス1077でスプレー処理した。皮膜重量は 500 mg/m^2 とした。

【0047】応用例1

* 10

a. 20°C での加工試験の条件

- ・シートホルダー圧
- ・ポンチ径
- ・プランク径
- ・絞り速度

b. 100°C での加工試験の条件

- ・シートホルダー圧
- ・ポンチ径
- ・プランク径
- ・絞り速度

c. 評価基準

カップ深絞り試験によってダイスに付着する潤滑皮膜組成物の有無および被加工物の表面状態より評価した。

◎：ダイスに付着なし、被加工物の表面状態にすり傷が全く認められない。

○：ダイスに微量の付着があり、被加工物の表面に微小のすり傷が認められる。

△：ダイスにやや多くの付着があり、被加工物の表面に多くのすり傷が認められる。

×：ダイスに多量に付着があり、被加工物の表面が全面すり傷が認められる。

【0050】(2) 耐食性試験

塩水噴霧試験(JIS-Z2371)を行ない、赤錆発生までの時間(hr)で評価した。試験は加工前の平板および 20°C 深絞り加工を行なったものについての2種類とした。

【0051】(3) 上塗塗装試験

潤滑性鋼板の上に熱硬化型アルキッド型塗料として、アミラック#1000熱硬化型塗料としてマジクロン#1

18

0.6 mm

 120 g/m^2

*クロメート処理(付着量はCr元素量で 50 mg/m^2)した電気亜鉛メッキ鋼板に、実施例1で得た組成物液をバーコーターにて乾燥皮膜重量が 1.8 g/m^2 となるように塗装し、 150°C で30秒間(PMT100℃)乾燥させ潤滑性鋼板を得た。得られた潤滑鋼板についての試験結果を表1に示す。

【0048】応用例2～29、応用比較例1～10

表1～4に示した組成物液と金属板との組合せで応用例1と同様な方法で作成した潤滑鋼板についての試験結果を同様に表1～4に示す。

【0049】試験方法

(1) 加工性試験：試験片をエリクセン社製の金属薄板深絞り試験器142型を使用し、試験を行なった。

1000 kg
50 mm
110 mm
10 mm/sec

3200 kg
50 mm
110 mm
10 mm/sec

000(いずれも関西ペイント社製、色はホワイト)を次の条件で塗装した。

アミラック#1000： 130°C で20分間 $25\mu\text{m}$ (スプレー塗装)

マジクロン#1000： 150°C で20分間 $25\mu\text{m}$ (スプレー塗装)

評価基準

上記の塗装板について、ゴバン目セロテープ試験を行ない塗膜の剥離の状態より、付着性を評価した。

◎：ゴバン目セロテープ試験で、上塗塗膜の剥離が認められない。

○：ゴバン目セロテープ試験で、1～2個の上塗塗膜の剥離が認められる。

△：ゴバン目セロテープ試験で、3～10個の上塗塗膜の剥離が認められる。

×：ゴバン目セロテープ試験で10個以上の上塗塗膜の剥離が認められる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23:02		7107-4 J		
27:12)		9166-4 J		